

Rec'd PCT/PTO 22 APR 2005

10/532478

PCT/JP03/13750

2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

REC'D 14 NOV 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月21日

出願番号
Appiication Number: 特願2002-337884
[ST. 10/C]: [JP2002-337884]

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

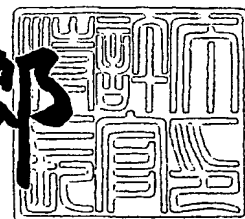
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155077

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 48/836
C07D285/08

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司 4 丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社
社内

【氏名】 井原 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県宝塚市高司 4 丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社
社内

【氏名】 高岡 大介

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

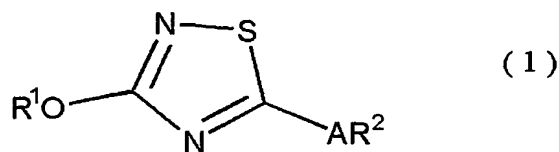
【書類名】 明細書

【発明の名称】 1, 2, 4-チアジアゾール化合物及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)



(式中、

R¹はハロゲン原子で置換されていてもよいC₃－C₇アルキニル基を表し、
R²はC₁－C₄アルキル基で置換されていてもよいC₃－C₈シクロアルキル基を表し、
Aは単結合、C₁－C₂アルキレン基又はC₂－C₃アルキリデン基を表す。)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

【請求項 2】

請求項1記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害節足動物防除剤。

【請求項 3】

請求項1記載の1, 2, 4-チアジアゾール化合物の有効量を有害節足動物又は有害節足動物の生息場所に施用することを特徴とする有害節足動物の防除方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1, 2, 4-チアジアゾール化合物及びその有害節足動物防除用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、有害節足動物を防除するために種々の薬剤が開発され、実用に供さ

れているが、これらの薬剤は必ずしも十分な効力を発揮しない場合がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、新規な有害節足動物防除効力を有する化合物を提供することを課題とする。

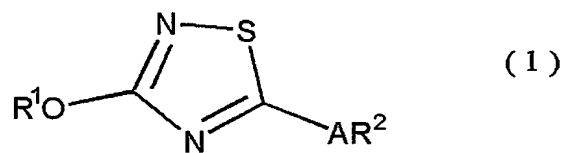
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は優れた有害節足動物防除活性を有する化合物を見出すべく種々検討した結果、下記式(1)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物が優れた有害節足動物防除活性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

すなわち、本発明は式(1)



(式中、

R¹はハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C7アルキニル基を表し、
R²はC1-C4アルキル基で置換されていてもよいC3-C8シクロアルキル基を表し、

Aは単結合、C1-C2アルキレン基又はC2-C3アルキリデン基を表す。)で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物(以下、本発明化合物と記す。)、本発明化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害節足動物防除剤、及び本発明化合物の有効量を有害節足動物又は有害節足動物の生息場所に施用することを特徴とする有害節足動物の防除方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明化合物において、

R¹で示されるハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C7アルキニル基としては、例えば2-プロピニル基、2-ブチニル基、4-フルオロ-2-ブチニ

ル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4, 4-ジメチル-2-ペンチニル基、3-クロロ-2-プロピニル基、3-ブロモ-2-プロピニル基、3-ヨード-2-プロピニル基及び1-メチル-2-プロピニル基が挙げられる。

【0007】

R²で示されるC1-C4アルキル基で置換されていてもよいC3-C8シクロアルキル基における、置換基としてのC1-C4アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及び1, 1-ジメチルエチル基が挙げられる。

R²で示されるC1-C4アルキル基で置換されていてもよいC3-C8シクロアルキル基におけるC3-C8シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基が挙げられる。

【0008】

R²で示されるC1-C4アルキル基で置換されていてもよいC3-C8シクロアルキル基としては、具体的には例えばシクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、3-エチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、3-エチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、2-プロピルシクロヘキシル基、3-プロピルシクロプロピル基、4-プロピルシクロヘキシル基、3-イソプロピルシクロヘキシル基、3, 3-ジメチルシクロヘキシル基、4, 4-ジメチルシクロヘキシル基及びシクロヘプチル基が挙げられる。

【0009】

Aで示されるC1-C2アルキレン基とはメチレン基(-CH₂-)又はエチレン基(-CH₂CH₂-)であり、C2-C3アルキリデン基とはエチリデン基(-CH(CH₃)-)、プロピリデン基(-CH(CH₂CH₃)-)又はイソプロピリデン基(-C(CH₃)₂-)である。

【0010】

本発明化合物の態様としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

式(1)において R^1 が2-ブチニル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)において R^1 が2-ペンチニル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0011】

式(1)において R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)において R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0012】

式(1)においてAが単結合である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)においてAがメチレン基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0013】

式(1)において R^1 が2-ブチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)において R^1 が2-ブチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0014】

式(1)において R^1 が2-ペンチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)において R^1 が2-ペンチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0015】

式(1)において R^1 が2-ブチニル基であり、Aが単結合である1, 2, 4-

チアジアゾール化合物；

式 (1) において R^1 が 2-ブチニル基であり、A がメチレン基である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0016】

式 (1) において R^1 が 2-ペンチニル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式 (1) において R^1 が 2-ペンチニル基であり、A がメチレン基である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0017】

式 (1) において R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式 (1) において R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、A がメチレン基である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0018】

式 (1) において R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式 (1) において R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、A がメチレン基である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0019】

式 (1) において R^1 が 2-ブチニル基であり、 R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式 (1) において R^1 が 2-ブチニル基であり、 R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

【0020】

式 (1) において R^1 が 2-ペンチニル基であり、 R^2 が C1-C4 アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、A が単結合である 1, 2, 4-チアジアゾール化合物；

式(1)において R^1 が2-ペンチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、Aが単結合である1, 2, 4-チアジアゾール化合物;

【0021】

式(1)において R^1 が2-ブチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、Aがメチレン基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物;

式(1)において R^1 が2-ブチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、Aがメチレン基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物;

【0022】

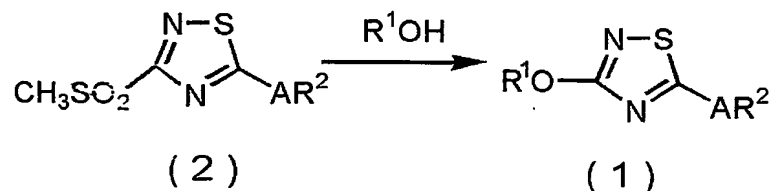
式(1)において R^1 が2-ペンチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロペンチル基であり、Aがメチレン基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物; 及び

式(1)において R^1 が2-ペンチニル基であり、 R^2 がC1-C4アルキル基で置換されていてもよいシクロヘキシル基であり、Aがメチレン基である1, 2, 4-チアジアゾール化合物; 1, 2, 4-チアジアゾール化合物。

【0023】

次に、本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物(1)は例えば式(2)で示される化合物と式 R^1OH で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 およびAは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒中、塩基の存在下で行われる。反応に用いられる溶媒としては、例えば1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類及びこれらの

混合物が挙げられる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水素化ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基が挙げられる。

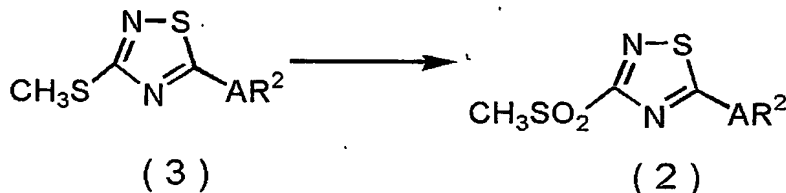
反応に用いられる試剤の量は、式(2)で示される化合物1モルに対して、塩基が通常1～2モルの割合であり、式 R^1OH で示されるアルコール化合物が通常1～1.5モルの割合である。

該反応の反応温度は通常 $-20 \sim 80^{\circ}C$ の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、例えば有機溶媒抽出し、得られた有機層を濃縮する等の後処理操作を行うことにより式(1)で示される本発明化合物を単離することができる。単離された式(1)で示される本発明化合物は必要に応じてクロマトグラフィー等の操作でさらに精製することもできる。

【0024】

式(2)で示される化合物は式(3)で示される化合物と酸化剤と反応させることにより製造することができる。



(式中、 R^2 及びAは前記と同じ意味を表す。)

該反応は通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては、例えばクロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

反応に用いられる酸化剤としては例えば過酢酸、3-クロロ過安息香酸等の過酸類が挙げられる。反応に用いられる酸化剤の量は式(3)で示される化合物1モルに対して、通常2～2.5モルの割合である。

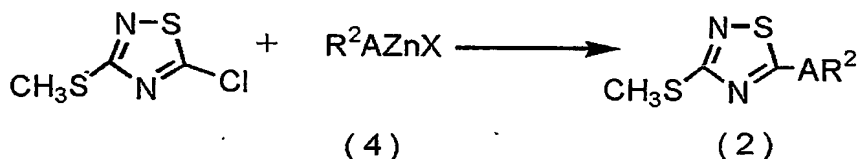
該反応の反応温度は通常 $-20 \sim 60^{\circ}C$ の範囲であり、反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、例えば亜硫酸水素ナトリウム水溶液で処理した後、得られた有機層を濃縮する等の後処理操作を行うことにより式(2)で示され

る化合物を単離することができる。単離された式(2)で示される化合物は、必要に応じてクロマトグラフィー等の操作でさらに精製することもできる。

【0 0 2 5】

式(3)で示される化合物は5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾールと式(4)で示される有機亜鉛化合物とを遷移金属化合物の存在下で反応させることにより合成することができる。



(式中、 R^2 及びAは前記と同じ意味を表し、Xは臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

該反応は、反応に不活性な気体（窒素、アルゴン等）の雰囲気下で、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類及びこれらの混合物が挙げられる。

反応に用いられる遷移金属化合物としては、例えばパラジウム化合物が挙げられ、具体的には例えば酢酸パラジウム (II)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、 $\{1, 1' \text{-bis (ジフェニルホスフィノ) フェロセン}\}$ ジクロロパラジウム (II) ジクロロメタン錯体及び塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) が挙げられる。

反応に用いられる遷移金属化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール1モルに対して、通常0.001~0.1モルの割合である。

反応に用いられる式(4)で示される有機亜鉛化合物の量は、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール1モルに対して、通常0.9~1.5モルの割合である。

該反応の反応温度は通常、0～150℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

反応終了後の反応混合物は、そのまま濃縮して得られる残渣をクロマトグラフィーに付す等の後処理操作を行うことにより式(2)で示される化合物を単離することができる。

式(4)で示される有機亜鉛化合物は R^2AX で表されるハロゲン化アルキルと金属亜鉛を反応させることにより合成することができる。

【0026】

本発明化合物が防除効力を示す有害節足動物としては、有害昆虫や有害ダニ類等が挙げられ、具体的には例えば以下に示すものが挙げられる。

【0027】

半翅目害虫：ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ(*Sogatella furcifera*)等のウンカ類、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、チャノミドリヒメヨコバイ(*Empoasca onukii*)等のヨコバイ類、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ(*Myzus persicae*)等のアブラムシ類、カメムシ類、オンシツコナジラミ(*Trialeurodes vaporariorum*)、タバココナジラミ(*Bemisia tabaci*)、シルバーリーフコナジラミ(*Bemisia argentifolii*)等のコナジラミ類、カイガラムシ類、ゲンバイムシ類、キジラミ類等

【0028】

鱗翅目害虫：ニカメイガ(*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ヨーロッパアンコンボーラー(*Ostrinia nubilalis*)、シバツトガ(*Parapediasia teterrella*)等のメイガ類、ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、シロイチモジヨトウ(*Spodoptera exigua*)、アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ(*Mamestra brassicae*)、タマナヤガ(*Agrotis ipsilon*)、トリコプルシア属(*Trichoplusia* spp.)、ヘリオティス属(*Heliothis* spp.)、ヘリコベルパ属(*Helicoverpa* spp.)、エアリアス属(*Earias* spp.)等のヤガ類、モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)等のシロチョウ類、リンゴコカクモンハマキ(*Adoxophyes orana fasciata*)、ナシヒメシンクイ(*Grapholita molesta*)、コドリリングモス(*Cydia pomonella*)等のハマキガ類、モモシンクイガ(*Carpocapsa niponensis*)等のシンクイガ類、モモハモグリガ(*Lyonetia clerkella*)

)等のチビガ類、キンモンホソガ(*Phyllonorycter ringoniella*)等のホソガ類、ミカンハモグリガ(*Phyllocnistis citrella*)等のコハモグリガ類、コナガ(*Plutella xylostella*)等のスガ類、ピンクボールワーム(*Pectinophora gossypiella*)等のキバガ類、ヒトリガ類、ヒロズコガ類等

双翅目害虫:アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、(*Aedes aegypti*)、(*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等

【0029】

鞘翅目害虫:ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイズウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinenensis*) 等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*) 等のエピラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシノイムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*) 等;

アザミウマ目害虫:ミナミキイロアザミウマ(*Thrips palmi*)等のスリップス属、ミカンキイロアザミウマ(*Frankliniella occidentalis*)等のフランクリニエラ属、チャノキイロアザミウマ(*Sciltothrips dorsalis*)等のシルトスリップス

属等のアザミウマ類、クダアザミウマ類等

【0030】

膜翅目害虫：ハバチ類、アリ類、スズメバチ類等

網翅目害虫：ゴキブリ類、チャバネゴキブリ類等

直翅目害虫：バッタ類、ケラ類等

隠翅目害虫：ヒトノミ等

シラミ目害虫：ヒトジラミ等

シロアリ目害虫：シロアリ類等

ダニ目害虫：ハダニ類

【0031】

本発明の有害節足動物防除剤は、本発明化合物そのものであってもよいが、通常はさらに固体担体、液体担体、ガス状担体及び／又は餌（毒餌基材）等を混合し、必要により界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、フロアブル剤、水和剤、粒剤、粉剤、燻煙剤、毒餌、マイクロカプセル剤、シート製剤等に製剤化されている。

これらの製剤は本発明化合物を通常0.01～95重量%含有する。

【0032】

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類（カオリンクレー、珪藻土、ペントナイト、フバサミクレー、酸性白土等）、合成含水酸化珪素、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム等）、化学肥料（硫安、硝安、塩安等）等の微粉末あるいは粒状物があげられる。

液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、エーテル類（エチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-

ジオキサン、テトラヒドロフラン等)、酸アミド類(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロロメタン、トリクロロエタン等)、ジメチルスルホキシド及び植物油(大豆油、綿実油等)があげられる。

ガス状担体としては、例えばフルオロカーボン、ブタンガス、LPG(液化石油ガス)、ジメチルエーテル及び二酸化炭素があげられる。

【0033】

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類並びに糖アルコール誘導体があげられる。

【0034】

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、糖類(でんぷん、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等)、リグニン誘導体、合成水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等)、PAP(酸性りん酸イソプロピル)、BHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物)、鉱物油、脂肪酸及び脂肪酸エステルがあげられる。

【0035】

毒餌の基材としては、例えば穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分が挙げられる。毒餌には必要に応じて、ジブチルヒドロキシルエン、ノルジヒドロゲマイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ粉末等の子どもやペットによる誤食防止剤、チーズ香料、タマネギ香料、ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料等が添加される。

【0036】

本発明の有害節足動物防除方法は、通常、本発明の有害節足動物防除剤を有害節足動物に直接及び／又は有害節足動物の生息場所(巣、植物体、土壌等)に施

用することにより行われる。

【0037】

本発明の有害節足動物防除剤を農林業分野の有害節足動物防除に用いる場合、その施用量は、 1000 m^2 あたりの本発明化合物の量で通常 $0.1 \sim 10000\text{ g}$ である。本発明の有害節足動物防除剤が乳剤、フロアブル剤、水和剤、マイクロカプセル剤等に製剤化されている場合は、本発明化合物濃度が通常 $0.01 \sim 10000\text{ ppm}$ となるように水で希釈して散布することにより施用する。本発明の有害節足動物防除剤が油剤、粒剤、粉剤等に製剤化されている場合は、通常そのまま施用する。

本発明の有害節足動物防除剤は、有害節足動物に直接又は有害節足動物から保護すべき作物等の植物に散布したり、有害節足動物から保護すべき作物等の植物の株元に施用してもよく、また、土壤に施用することにより土壤に生息する有害節足動物を防除することもできる。さらに、シート製剤の形態の本発明の有害節足動物防除剤を植物に巻き付けたり、植物の近傍に設置したり、株元の土壤表面に敷くなどの方法で施用することもできる。

【0038】

本発明の有害節足動物防除剤を防疫分野の有害節足動物の防除に用いる場合、その施用量は面上に処理するときは適用面積 1 m^2 あたりの本発明化合物量で通常 $0.001 \sim 100\text{ mg}$ であり、空間に処理するときは適用空間 1 m^3 あたりの本発明化合物量で通常 $0.001 \sim 10\text{ mg}$ である。本発明の有害節足動物防除剤が乳剤、フロアブル剤、水和剤、マイクロカプセル剤等に製剤化されている場合は本発明化合物濃度が通常 $0.01 \sim 100000\text{ ppm}$ となるように水で希釈して施用する。本発明の有害節足動物防除剤が油剤、エアゾール、燻煙剤、毒餌等に製剤化されている場合は通常そのまま施用する。

【0039】

また、本発明の有害節足動物防除剤は他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、共力剤、肥料、土壤改良剤、動物用飼料等と共に用いることもできる。

【0040】

かかる殺虫剤、殺ダニ剤及び殺線虫剤の有効成分としては、
例えばフェニトロチオン、フェンチオン、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、
クロルピリホス、クロルピリホスメチル、アセフェート、メチダチオン、ジスル
ホトン、DDVP、スルプロホス、プロフェノホス、シアノホス、ジオキサベン
ゾホス、ジメトエート、フェントエート、マラチオン、トリクロロホン、アジン
ホスメチル、モノクロトホス、ジクロトホス、エチオン、ホスチアゼート等の有
機リン系化合物、

BPMC、ベンフラカルブ、プロポキスル、カルボスルファン、カルバリル、メ
ソミル、エチオフェンカルブ、アルジカルブ、オキサミル、フェノチオカルブ、
チオジカルブ等のカーバメート系化合物、

【0041】

エトフェンプロックス、フェンバレレート、エスフェンバレレート、フェンプロ
パトリン、シペルメトリン、 α -シペルメトリン、 Z -シペルメトリン、ペルメ
トリン、シハロトリン、 λ -シハロトリン、シフルトリン、 β -シフルトリン、
デルタメトリン、シクロプロスリン、 ϵ -フルバリネート、フルシトリネート、
ビフェンスリン、アクリナスリン、トラロメスリン、シラフルオフエン、ハルフ
エンプロックス等のピレスロイド化合物、

【0042】

アセタミプリド、チアメトキサム、チアクロプリド等のネオニコチノイド化合物
、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、フルフェノクスロン、ルフェニユロ
ン等のベンゾイルフェニルウレア系化合物、テブフェノジド、ハロフェノジド、
メトキシフェノジド、クロマフェノジド等のベンゾイルヒドラジド化合物、ブブ
ロフェジン等のチアジアジン誘導体、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタッ
プ等のネライストキシン誘導体、エンドスルファン、 γ -BHC、1, 1-ビス
(クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール等の塩素化炭化水素化
合物、アミトラズ、クロルジメホルム等のホルムアミジン誘導体、ジアフェンチ
ウロン等のチオ尿素誘導体、エチプロール、アセトプロール等のフェニルピラゾ
ール系化合物、クロルフェナピル、ピメトロジン、スピノサド、インドキサカル
ブ、プロモプロピレート、テトラジホン、キノメチオネート、プロパルゲイト、

フェンブタティンオキシド、ヘキシチアゾクス、エトキサゾール、クロフェンテジン、ピリダベン、ピリダリル、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミジフェン、フェナザキン、アセキノシル、ビフェナゼート、フルアクリピリム、スピロジクロフェン、スピロメシフェン、ミルベメクチン、アヴェエルメクチン、エマメクチン安息香酸塩、アザジラクチン及びポリナクチンコンプレックス、〔テトラナクチン、ジナクチン、トリナクチン〕があげられる。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を製造例、製剤例及び試験例等によりさら詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0044】

まず、本発明化合物の製造につき、製造例を示す。

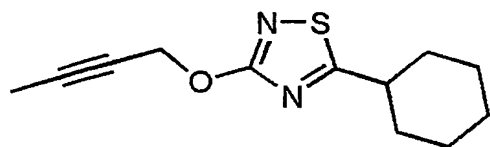
なお、以下の製造例、参考製造例中、 ^1H -NMRのデータは、重クロロホルム溶媒中でテトラメチルシランを内部標準として測定したものを示す。

【0045】

製造例 1

N, N-ジメチルホルムアミド 2 g に 3-メチルスルホニル-5-シクロヘキシル-1, 2, 4-チアジアゾール 200 mg 及び 2-ブチン-1-オール 63 mg を溶解し、氷冷下で、水素化ナトリウム (60%油性) 39 mg を加え、氷冷下 30 分間、室温で 1 時間攪拌した。その後、反応混合物を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して 5-シクロヘキシル-3-(2-ブチニル) オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール 79 mg を得た。

5-シクロヘキシル-3-(2-ブチニル) オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール (以下、本発明化合物 (1) と記す。)



^1H -NMR: 4.97 (s, 2H) 2.99 (m, 1H) 2.15 (d,

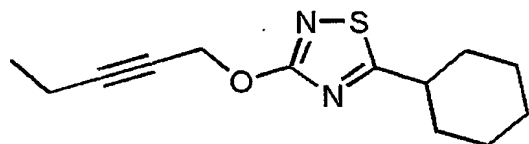
2 H) 1.88 (m, 5 H) 1.73 (d, 1 H) 1.56-1.21 (m, 5 H)

【0046】

製造例 2

2-ブチン-1-オールの代わり 2-ペンチン-1-オール 75 mg を用いた以外は製造例 1 と同様にして 5-シクロヘキシル-3-(2-ペンチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール 98 mg を得た。

5-シクロヘキシル-3-(2-ペンチニルオキシ)-1, 2, 4-チアジアゾール (以下、本発明化合物 (2) と記す。)



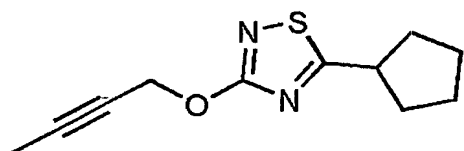
$^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 2 H) 2.99 (m, 1 H) 2.24 (q, 2 H) 2.13 (d, 2 H) 1.85 (d, 2 H) 2.74 (d, 1 H) 1.56-1.24 (m, 5 H) 1.14 (t, 3 H)

【0047】

製造例 3

N, N-ジメチルホルムアミド 3 g に 3-メチルスルホニル-5-シクロペンチル-1, 2, 4-チアジアゾール 300 mg 及び 2-ブチン-1-オール 99 mg を溶解し、氷冷下で、水素化ナトリウム (60%油性) 62 mg を加え、氷冷下で 30 分間攪拌した。その後、反応混合物を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-シクロペンチル-3-(2-ブチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール 155 mg を得た。

5-シクロペンチル-3-(2-ブチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール (以下、本発明化合物 (3) と記す。)



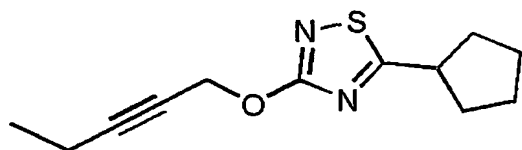
$^1\text{H-NMR}$: 4.97 (s, 2H) 3.43 (m, 1H) 2.19 (m, 2H) 1.89-1.61 (m, 9H)

【0048】

製造例 4

2-ブチン-1-オールの代わりに2-ペンチン-1-オール 119 mg を用いた以外は製造例 3 と同様にして5-シクロペンチル-3-(2-ペンチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール 187 mg を得た。

5-シクロペンチル-3-(2-ペンチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール (以下、本発明化合物 (4) と記す。)



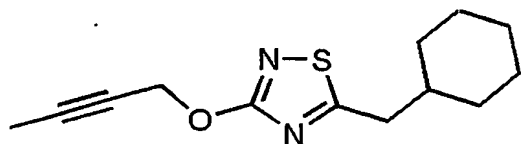
$^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 2H) 3.45 (m, 1H) 2.23 (m, 4H) 1.87-1.68 (m, 6H) 1.13 (t, 3H)

【0049】

製造例 5

N, N-ジメチルホルムアミド 2.5 g に3-メチルスルホニル-5-(シクロヘキシル)メチル-1, 2, 4-チアジアゾール 300 mg 及び2-ブチン-1-オール 89 mg を溶解し、水素化ナトリウム (60%油性) 55 mg を加え、氷冷下で30分間攪拌した。その後、反応混合物を飽和食塩水に注加し、t-ブチルメチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、5-(シクロヘキシル)メチル-3-(2-ブチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール 222 mg を得た。

5-(シクロヘキシル)メチル-3-(2-ブチニル)オキシ-1, 2, 4-チアジアゾール (以下、本発明化合物 (5) と記す。)



$^1\text{H-NMR}$: 4.98 (s, 2H) 2.89 (d, 2H) 1.87 (s,

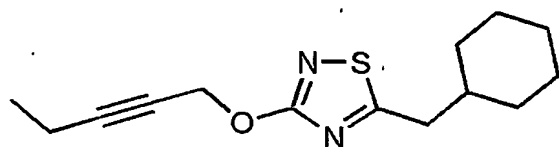
3 H) 1.82-1.62 (m, 6 H) 1.31-0.98 (m, 5 H)

【0050】

製造例 6

2-ブチン-1-オールの代わりに2-ペンチン1-オール106mgを用いた以外は製造例5と同様にして5-(シクロヘキシル)メチル-3-(2-ペンチニル)オキシ-1,2,4-チアジアゾール231mgを得た。

5-(シクロヘキシル)メチル-3-(2-ペンチニル)オキシ-1,2,4-チアジアゾール(以下、本発明化合物(6)と記す。)



$^1\text{H-NMR}$: 4.99 (s, 2 H) 2.86 (d, 2 H) 2.24 (m, 2 H) 1.84-1.65 (m, 6 H) 1.30-0.96 (m, 8 H)

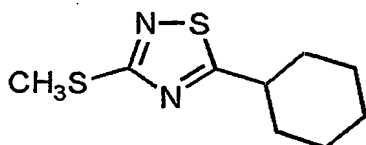
【0051】

次に、本発明化合物の製造中間体の製造について、参考製造例として記す。

参考製造例 1

窒素雰囲気下、5-クロロ-3-メチルチオ-1,2,4-チアジアゾール500mg、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体(1:1)122mgをテトラヒドロフラン6mlに溶解し、氷冷下で、シクロヘキシルジクロロプロミドの0.5mol/lテトラヒドロフラン溶液6.58mlを約5分かけて滴下した。その後、室温で16時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、3-メチルチオ-5-シクロヘキシル-1,2,4-チアジアゾール370mgを得た。

3-メチルチオ-5-シクロヘキシル-1,2,4-チアジアゾール



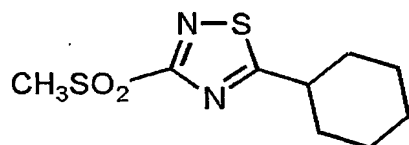
$^1\text{H-NMR}$: 3.05 (m, 1 H) 3.68 (s, 3 H) 2.13 (d,

2 H) 1. 86 (d, 2 H) 1. 74 (d, 1 H) 1. 50-1. 24 (m, 5 H)

【0052】

クロロホルム 8 ml に 3-メチルチオ-5-シクロヘキシル-1, 2, 4-チアジアゾール 370 mg を溶解し、3-クロロ過安息香酸 (>65%) 1. 12 g を加え、氷冷下で 1 時間、室温で 7 時間攪拌した。その後、反応混合物を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液に加え分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-シクロヘキシル-1, 2, 4-チアジアゾール 444 mg を得た。

3-メチルスルホニル-5-シクロヘキシル-1, 2, 4-チアジアゾール



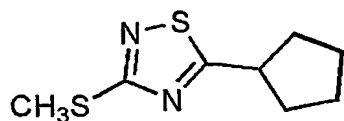
¹H-NMR: 3. 38 (s, 3 H) 2. 19 (m, 1 H) 2. 21 (d, 2 H) 1. 88 (d, 2 H) 1. 78 (d, 1 H) 1. 54-1. 24 (m, 5 H)

【0053】

参考製造例 2

窒素雰囲気下、5-クロロ-3-メチルチオ-1, 2, 4-チアジアゾール 1. 00 g、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体(1:1) 244 mg をテトラヒドロフラン 12 ml に溶解し、氷冷下で、シクロペンチルジンクブロミドの 0. 5 mol / l テトラヒドロフラン溶液 13. 2 ml を約 15 分かけて滴下した。その後、室温で 13 時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、3-メチルチオ-5-シクロペンチル-1, 2, 4-チアジアゾール 710 mg を得た。

3-メチルチオ-5-シクロペンチル-1, 2, 4-チアジアゾール

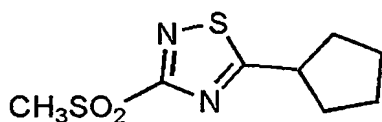


$^1\text{H-NMR}$: 3.49 (m, 1H) 2.67 (s, 3H) 2.22-2.19 (m, 2H) 1.83-1.72 (m, 6H)

【0054】

クロロホルム 15 ml に 3-メチルチオ-5-シクロペンチル-1,2,4-チアジアゾール 710 mg を溶解し、3-クロロ過安息香酸 (>65%) 1.89 g を加え、氷冷下で 30 分間、室温で 3.5 時間攪拌した。その後、反応混合物を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液に加えて分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-シクロペンチル-1,2,4-チアジアゾール 804 mg を得た。

3-メチルスルホニル-5-シクロペンチル-1,2,4-チアジアゾール



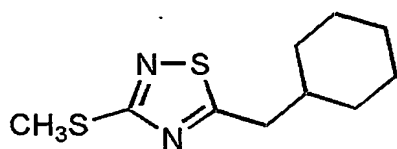
$^1\text{H-NMR}$: 3.61 (m, 1H) 3.37 (s, 3H) 2.31-2.26 (m, 2H) 1.88-1.77 (m, 6H)

【0055】

参考製造例 3

窒素雰囲気下、5-クロロ-3-メチルチオ-1,2,4-チアジアゾール 1.00 g、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体(1:1) 244 mg をテトラヒドロフラン 12 ml に溶解し、氷冷下で、(シクロヘキシル)メチルジニクブロミドの 0.5 mol/l テトラヒドロフラン溶液 13.2 ml を約 10 分かけて滴下した。その後、氷冷下で 30 分間、室温で 8 時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、3-メチルチオ-5-(シクロヘキシル)メチル-1,2,4-チアジアゾール 1.29 g を得た。

3-メチルチオ-5-(シクロヘキシル)メチル-1,2,4-チアジアゾール

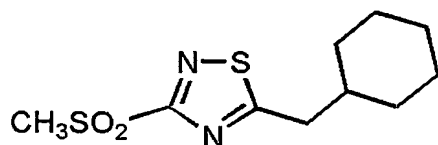


$^1\text{H-NMR}$: 2.93 (d, 2H) 2.67 (s, 3H) 1.77-1.65 (m, 6H) 1.27-1.01 (m, 5H)

【0056】

クロロホルム 20 ml に 3-メチルチオ-5-(シクロヘキシル)メチル-1,2,4-チアジアゾール 1.2 g を溶解し、3-クロロ過安息香酸 (>65%) 2.78 g を加え、氷冷下で 1 時間、室温で 16 時間攪拌した。その後、反応混合物を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液に加えて分液した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、3-メチルスルホニル-5-(シクロヘキシル)メチル-1,2,4-チアジアゾール 1.4 g を得た。

3-メチルスルホニル-5-(シクロヘキシル)メチル-1,2,4-チアジアゾール



$^1\text{H-NMR}$: 3.38 (s, 3H) 3.06 (d, 2H) 1.88-1.65 (m, 6H) 1.29-1.05 (m, 5H)

【0057】

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

製剤例 1

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 9 部を、キシレン 37.5 部および N, N-ジメチルホルムアミド 37.5 部に溶解し、これにポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル 10 部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部を加え、よく攪拌混合して各々の乳剤を得る。

【0058】

製剤例 2

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 9 部を、ラウリル硫酸ナトリウム 4 部、リグニンスルホン酸カルシウム 2 部、合成含水酸化珪素微粉末 20 部および珪素土 65 部を混合した中に加え、よく攪拌混合して各々の水和剤を得る。

【0059】

製剤例 3

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 3 部、合成含水酸化珪素微粉末 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、ベントナイト 30 部およびクレー 57 部を加え、よく攪拌混合し、ついでこれらの混合物に適量の水を加え、さらに攪拌し、造粒機で製粒し、通風乾燥して各々の粒剤を得る。

【0060】

製剤例 4

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 4.5 部、合成含水酸化珪素微粉末 1 部、凝集剤としてドリレス B (三共社製) 1 部、クレー 7 部を乳鉢でよく混合した後、にジューズミキサーで攪拌混合する。得られた混合物にカットクレー 86.5 部を加えて、充分攪拌混合し各々の粉剤を得る。

【0061】

製剤例 5

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 10 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩 50 部を含むホワイトカーボン 35 部及び水 5 部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより各々の製剤を得る。

【0062】

製剤例 6

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々 0.5 部をジクロロメタン 10 部に溶解し、これをアイソパー M (イソパラフィン: エクソン化学登録商標名) 89.5 部に混合して油剤を得る。

【0063】

製剤例 7

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々の 0.1 部、ネオチオゾール (中央化成株

式会社) 4 9. 9 部をエアゾール缶に入れ、エアゾールバルブを装着した後、2 5 部のジメチルエーテル及び2 5 部のL P G を充填し、振とうを加え、アクチュエータを装着することにより油性エアゾールを得る。

【0 0 6 4】

製剤例 8

本発明化合物 (1) ~ (6) の各々の 0. 6 部、B H T 0. 0 1 部、キシレン 5 部、脱臭灯油 3. 3 9 部および乳化剤 {アトモス 3 0 0 (アトモスケミカル社登録商標名)} 1 部を混合溶解したものと、蒸留水 5 0 部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を取り付け、該バルブを通じて噴射剤 (L P G) 4 0 部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

【0 0 6 5】

さらに、本発明化合物が有害節足動物防除剤の有効成分として有用であることを試験例により示す。

【0 0 6 6】

試験例

前記製剤例 5 により得られた本発明化合物 (1) ~ (6) の各々の製剤を有効成分濃度が 5 0 0 p p m となるように水で希釈して、試験用薬液を調製した。一方、ポリエチレンカップにキュウリを植え、第 1 本葉が展開するまで生育させ、そこにワタアブラムシ約 2 0 頭を寄生させた。1 日後、そのキュウリに上記の試験用薬液を 2 0 m l / カップの割合で散布した。散布 6 日後に生存しているワタアブラムシの数を調査した。

その結果、本発明化合物 (1) ~ (6) の処理区は各々生存していたワタアブラムシは 3 頭以下であった。

【0 0 6 7】

【発明の効果】

本発明化合物は優れた有害節足動物防除効力を有することから、有害節足動物防除剤の有効成分として有用である。

【書類名】 要約書

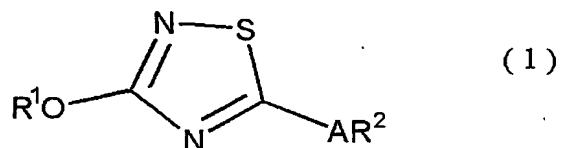
【要約】

【課題】

新規な有害節足動物防除効力を有する化合物を提供すること。

【解決手段】

式 (1)



(式中、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよいC3-C7アルキニル基を表し、 R^2 はC1-C4アルキル基で置換されていてもよいC3-C8シクロアルキル基を表し、Aは単結合、C1-C2アルキレン基又はC2-C3アルキリデン基を表す。)

で示される1, 2, 4-チアジアゾール化合物、該1, 2, 4-チアジアゾール化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害節足動物防除剤及び該1, 2, 4-チアジアゾール化合物の有効量を有害節足動物又は有害節足動物の生息場所に施用することを特徴とする有害節足動物の防除方法。

【選択図】 なし

特願 2002-337884

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 8日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.